

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-026326

(43)Date of publication of application : 29.01.1999

(51)Int.Cl.

H01G 9/10

(21)Application number : 09-189048

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

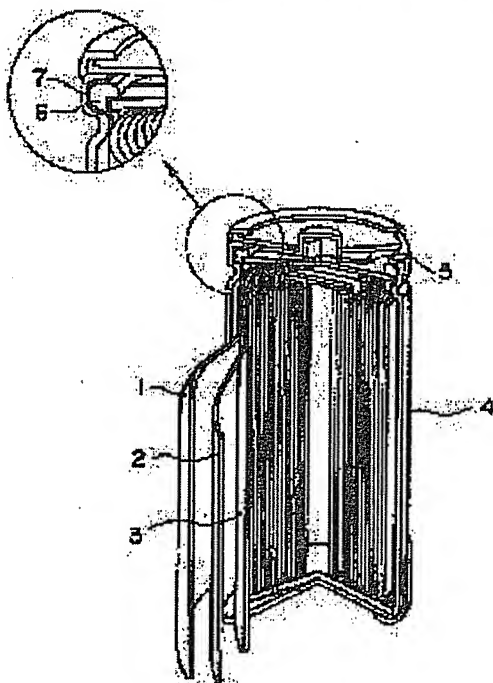
(22)Date of filing : 30.06.1997

(72)Inventor : MAEDA KOICHIRO

IMAI KEIKO

YAMAMOTO AKIHISA

(54) SEAL FOR ORG. ELECTROLYTIC SOLN. CAPACITOR, COMPSN.
CONTG. THE SAME AND CAPACITOR USING THE SAME



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To avoid penetrating water content or leaking an electrolytic soln., by using a capacitor sealant contg. one or more rubber components in the main selected among rubbers having polyethylene type sat. main chains and diene rubbers.

SOLUTION: A capacitor sealant contg. one or more rubber components in the main selected among rubbers having polyethylene type sat. main chains e.g. acrylate and polyethylene chloride type rubber, copolymer rubbers of monomers contg. ethylene and propylene, block ternary rubbers contg. styrene and fluororubbers is coated, using a quantitative dispenser and dried on the surface of an insulation gasket 6 to form a sealant layer 7, while near the opening of a metal vessel a bead is formed to fix the sealed opening, and the sealant compd. is coated on a part of the

bead to contact the gasket 6 using a constant amount dispenser, and dried to form a sealant layer 7.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which an invention belongs] This invention relates to a sealing compound suitable for the electric double layer capacitor containing especially organic electrolysis liquid about the sealing compound excellent in especially the sealing nature at the time of the elevated temperature used for an organic electrolysis liquid capacitor.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the capacitor (generally called the electric double layer capacitor or the electrical double layer capacitor) which used the electric double layer principle for the power supply for backup of the memory of an electronic device, etc. is developed, and it is included in a microcomputer, an IC memory, etc., and is used widely. Since the electric double layer capacitor especially using organic electrolysis liquid has the electric capacity which attains to one 1000 times the number per unit volume of this as compared with the conventional capacitor, it can have a function of both a capacitor and a cell. For this reason, in addition to the conventional small coin type capacitor, development of large-sized capacitors, such as a cylindrical capacitor, is also progressing, and while the future still more extensive use is expected, the demand to that performance and safety is increasing. By the way, that accumulation-of-electricity element is stored by the metal vessel, and the electric double layer capacitor (it may be hereafter called a nonaqueous system capacitor) using this organic electrolysis liquid is sealed. An accumulation-of-electricity element is an electrolysis solution, an electrode, a separator, etc. which consist of a supporting electrolyte and an organic system electrolysis solution solvent. The supporting electrolyte which constitutes an electrolysis solution, for example The 4th class of alkyl group substitution phosphonium salt, such as $4(C_2H_5)PBF_4$, (C_2H_5) Alkyl group substitution quaternary ammonium salt, such as $4NBF_4$, Or the compound which reacts to water, such as the 4th class of alkyl group substitution onium salt and $4(C_2H_5)PCF_3SO_3$, and is easy to hydrolyze is used in many cases. For this reason, even if very a small amount of moisture infiltrates into the inside of a capacitor, the performance of a nonaqueous system capacitor falls to a degree very much. An organic electrolysis liquid solvent, for example Gamma-butyrolactone, propylene carbonate, Since inflammable organic solvents, such as ethylene carbonate, diethyl carbonate, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, acetonitrile, a tetrahydrofuran, dimethoxyethane, and methyl formate, are used, When the pressure inside a capacitor rises and an electrolysis solution spills liquid to the capacitor exterior, there is danger of ignition. For this reason, the nonaqueous system capacitor requires the high sealing nature which prevents permeation of the water inside a capacitor thoroughly, and prevents the liquid leakage of an electrolysis solution thoroughly.

[0003] Although a nonaqueous system capacitor seals and stores the accumulation-of-electricity element to a metal vessel by one side, in order to prevent the short circuit of the electrode of a couple, it is necessary to insulate between one electrode terminal and the electrode terminals of another side. Usually, the gasket which becomes an opening of the metal vessel which stored the accumulation-of-electricity element from an insulating

material is used for an inter-electrode insulation and sealing. Using a resin insulating gasket is known as an insulating material, and polypropylene, polyethylene, a fluoro-resin, etc. are known as the resin material.

[0004]In order to strengthen sealing by such an insulating gasket further, using an insulating gasket and a sealing compound together is also proposed (JP,2-216809,A etc.). This sealing compound is applied to an insulating gasket or a metal vessel, and the sealing nature of an insulating gasket and a metal vessel is improved by equipping with an insulating gasket. Depending on the case, obturation ***** like a metal obturation board may be further put on the gasket upper part, and sealing may be strengthened by providing a sealing-compound layer between this obturation object and gasket. As such a sealing compound, resin system sealing compounds which added polymer as a modifier, such as material and polyolefin system adhesives, are used for pitch system materials, such as coal tar and asphalt, and pitch system material.

[0005]In recent years, there are no use ranges, such as a personal computer and a cellular phone, in the former, it is becoming extensive, and safety with more expensive coin type and cylindrical nonaqueous system capacitor which are dramatically used as these backup power supplies also in a harsh environment in connection with it than before is demanded.

If a capacitor should become an elevated temperature unusually or should become high voltage to a sealing compound, the performance which there is no liquid spill of an electrolysis solution, and can prevent permeation of the water from the outside is desired strongly.

The pitch system sealing compound or resin system sealing compound which are used conventionally are not enough as such performance, As a sealing compound used also for the mass nonaqueous system capacitor by which being widely carried in electric appliances or a car from now on is expected, a higher level will be required about the sealing nature concerning the stability to the stability, organic solvent, and electrode material in an elevated temperature, a liquid spill of an electrolysis solution, etc.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The bases of this conventional technology and this invention persons to the conventional coin type or cylindrical of course, The result wholeheartedly examined in order to obtain a sealing compound with high safety, even if it is the large-sized nonaqueous system capacitors for [from which development will be expected from now on] cars, It finds out that the nonaqueous system capacitor excellent in the safety which has neither permeation of moisture nor a liquid spill of an electrolysis solution by sealing an obturation part by the sealing compound which uses as the main ingredients one sort or two sorts or more of rubbers chosen from rubber with a polymethylene type saturation main chain and diene system rubber is obtained, It came to complete this invention.

[0007]

[The means for solving an invention] According to this invention, the sealing compound for organic electrolysis liquid capacitors which uses as the main ingredients one sort or two sorts or more of rubbers chosen from rubber with a polymethylene type saturation main chain and diene system rubber as the first invention is provided in this way, The sealing-compound constituent in which one sort or two sorts or more of rubbers chosen from rubber with a polymethylene type saturation main chain and diene system rubber as

the second invention and the boiling point contain a 50-400 ** organic liquefied substance by ordinary pressure is provided, The organic electrolysis liquid capacitor by which the sealing-compound layer concerned is provided between the insulating gasket and metal vessel with which the opening of the metal vessel which stored the accumulation-of-electricity element as the third invention was equipped, and/or between the insulating gasket and the obturation object is provided. Below, this invention is explained in full detail.

[0008]1. The sealing compound of sealing-compound this invention is a sealing compound for nonaqueous system capacitors, and contains a certain kind of rubber.

[0009](Rubber with a polymethylene type saturation main chain) The rubber used for the sealing compound of this invention is rubber whose main chain is a polymethylene type saturation main chain, and the rubber classified into M class specified by ASTM D 1418-94 as the desirable example is mentioned. The rubber which has hereafter a saturation main chain of the polymethylene type used in this invention may be called rubber of M class, and all the cable addresses of rubber followed the notation of ASTM D 1418-94.

As an example of the rubber of such an M class, Chlorinated polyethylene system rubber;EPDM(s), such as acrylate system rubber;CMs, such as ACM, AEM, and ANM, and CSM, copolymerization rubber [of the monomer containing ethylene and propylene, such as EPM,]; -- fluorocarbon rubber [, such as block ternary system rubber;FEPM, FFKM, FKM, etc. containing styrene, such as SEBM and SEPM,]; -- in addition to this, EVM etc. are raised as an example. Of course, even if it uses the rubber of these M classes independently as a sealing compound of this invention, it may be set up suitably [for the purpose of the mixture ratio], and may mix and use two or more kinds. Below, such rubbers are explained concretely.

[0010]As acrylate system rubber used by this invention, ACM which is a copolymer with a monomer small quantity for making it vulcanize with ethyl acrylate or other acrylate, ANM etc. which are the copolymers of AEM, ethyl acrylate or other acrylate, and acrylonitrile which are the copolymers of ethyl acrylate or other acrylate, and ethylene are illustrated. An alkyl group as the above-mentioned acrylate The alkyl acrylate of 1-8 carbon numbers, The alkyl acrylate of the carbon numbers 1-8 which has an alkoxy group of 1-4 carbon numbers, And at least one kind of acrylate monomer chosen from the group which consists of alkyl acrylate of the carbon numbers 1-8 which has an alkylene group of 2-5 carbon numbers is preferred, and faces composition of rubber, The using rate of this acrylate monomer is of 20 % of the weight or more usually 60 % of the weight or more more preferably 40% of the weight or more.

[0011]As for the Mooney viscosity measured at 100 ** of such acrylate system rubber, it is preferred that it is 10-150, and it is 20-80 more preferably. glass transition temperature (differential scanning calorimeter measurement; Tg) -- desirable -- 10 --60 ** is 0--40 ** more preferably.

[0012]As chlorinated polyethylene system rubber used by this invention, they are chlorinated polyethylene (CM), Krol sulfonation polyethylene (CSM), etc.

[0013]It is EPDM etc. which are the ternary polymerization objects which consist of EPM which is a copolymer of ethylene and propylene, or ethylene propylene diene as copolymerization rubber of the ethylene used by this invention, and the monomer containing propylene. although in particular the ethylene / rate of a propylene ratio of EPM used for this invention and EPDM (weight ratio) are not restricted -- usually -- 30 /

70 - 80/20 -- it is 50 / 50 - 70/30 preferably.

[0014]As diene used as the raw material of EPDM used by this invention, Although it can choose arbitrarily out of arbitrary cyclic diene, such as dicyclopentadiene, ethylidene norbornene, cyclopentadiene, 1,3-cyclohexadiene, 1,4-cyclohexadiene, 2, and 5-norbornadiene, A dicyclopentadiene and ethylidene norbornene are especially desirable examples. Such diene is 10 or less % of the weight preferably 15 or less % of the weight as a using rate at the time of EPDM composition.

[0015]The styrene equivalent weight average molecular weight measured by the gel permeation chromatography using toluene of these EPM(s) and EPDM(s), 2,000-1,000,000 -- desirable -- 4,000-500,000, and especially the Mooney viscosity that is 5,000-300,000 preferably and is measured at 100 ** -- 5-200 -- it is 10-150 preferably.

[0016]As block ternary system rubber which has styrene used by this invention, they are SEBM (SEB and SEBS) which is styrene ethylene butylene block copolymer of 3 yuan, SEPM (SEP and SEPS) which is styrene ethylene propylene block copolymers of 3 yuan, etc.

[0017]The styrene equivalent weight average molecular weight measured by the gel permeation chromatography using toluene of the block ternary system rubber which has styrene used by this invention, 2,000-1,000,000 -- desirable -- 4,000-500,000 -- it is 5,000-300,000 especially preferably. The styrene content of the ternary system rubber concerned is 10 to 30 % of the weight more preferably eight to 50% of the weight five to 80% of the weight. The iodine value of SEBM and SEPM is usually [120 or less] 30 or less more preferably 50 or less.

[0018]FEPM which is a copolymer of tetrafluoroethylene and propylene as fluorocarbon rubber used by this invention, FFKM which is the fluorocarbon rubber of the polymethylene type in which all the side chains are fluoro and a perfluoroalkyl group, or a perfluoro alkoxy group, FKM etc. which are the fluorocarbon rubber of the polymethylene type which has fluoro and a perfluoroalkyl group, or a perfluoro alkoxy group in a side chain are illustrated. As for the Mooney viscosity measured at 100 ** of the fluorocarbon rubber used by this invention, it is [5-200, and fluorine contents] preferred that they are 60 % of the weight - 75 % of the weight.

[0019]In addition, as rubber which can be used by this invention, EVM which is a copolymer of ethylene and vinyl acetate is mentioned. ACM which does not contain chlorine as a composing element in such rubbers, AEM, EPM, EPDM, SEBM, SEPM, FEPM, FFKM, and FKM are preferred.

[0020](Diene system rubber) The rubber classified into R class specified by ASTM D 1417-94 as a desirable example of the diene system rubber which contains the diene system monomer used for the sealing compound of this invention in a raw material is mentioned. If the example of the rubber of R class is illustrated according to the mark of ASTM D 1417-94, ABR, BR, HNBR, NBR, PBR, BIR, PSBR, SBR, Rubber; containing chloroprenes containing isoprene containing butadiene, such as SBS, XSBR, and XNBR, such as rubber;BIIR, CIIR, IR, NIR, SIR, and SIS, such as rubber;CR, NCR, and SCR, is illustrated. In addition, the diene system monomer is used for the rubber raw material, and the rubber containing piperylene, the rubber containing 1,3-pentadiene, etc. are kinds of diene system rubber usable with this invention also in these. of course, even if it uses such diene system rubbers independently as a sealing compound of this invention, they can also be used together with rubber with the saturation main chain of the

polymethylene type of having mentioned above by carrying out which may choose suitably [for the purpose of the mixture ratio], and may use two or more kinds together, especially the rubber of M class.

[0021]the diene system rubber of this invention -- weight average molecular weight -- 2,000-1,500,000 -- they are 5,000-800,000, and a thing that uses diene system rubber of 10,000-700,000 as the main ingredients more preferably preferably. The diene system rubber of this invention is a homopolymer of a diene system monomer, a copolymer of two or more sorts of diene system monomers, or a copolymer of a diene system monomer and a nonpolar polymerization nature monomer preferably, and BR, BIR, SBR, SBS, IR, SIR, SIS, etc. are especially preferred.

[0022]when using together such diene system rubber and the rubber of M class mentioned above, a desirable rate receives rubber 1 weight section of M class -- diene system rubber -- it is 20 to 0.05 weight section still more preferably 50 to 0.02 weight section more preferably 100 to 0.01 weight section.

[0023]2. The rubber and the boiling point which were mentioned above contain a 50-400 ** organic liquefied substance by ordinary pressure (760mmHg), and the sealing-compound constituent of sealing-compound constituent this invention carries out spreading desiccation of this constituent at a metal vessel or an insulating gasket, and serves as a seal which improves the sealing nature of an insulating gasket and a metal vessel. The organic liquefied substance of the carbon numbers 2-15 which are the things of a fluid in ordinary temperature (25 **) ordinary pressure of the organic liquefied substance used here is preferred.

[0024]As an example of the desirable organic liquefied substance used by this invention, For example, are a hydrocarbon compound, an nitrogen-containing organic compound, an oxygen containing organic compound, a chlorinated system organic compound, a sulfur-containing yellow system organic compound, etc., and specifically, As a hydrocarbon compound, (1) Aromatic hydrocarbon system compound; n-hexane, such as benzene, toluene, and xylene, Cyclohexane, a methylcyclohexane, ethylcyclohexane, nonane, They is mentioned by saturated hydrocarbon system organic compound; such as Deccan, a decalin, a dodecane, gasoline, and industrial gasoline, and as a (2) nitrogen-containing organic compound, Nitroethane, 1-nitropropane, 2-nitropropane, acetonitrile, Nitrogen-containing organic compounds, such as triethylamine, cyclohexylamine, pyridine, monoethanolamine, diethanolamine, HORUHORIN, N.N-dimethylformamide, and N-methyl pyrrolidone, are mentioned. As an oxygen containing organic compound, (3) Methanol, ethanol, n-propyl alcohol, Isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, isobutyl alcohol, Secondary butyl alcohol, amyl alcohol, isoamyl alcohol, Methyl isobutyl carbinol, 2-ethylbutanol, 2-ethylhexanol, Cyclohexanol, furfuryl alcohol, tetrahydrofurfuryl alcohol, Ethylene glycol, the compound which passes and has hydroxyls, such as xylene glycol and glycerin; Propyl ether, Isopropyl ether, butyl ether, isobutyl ether, n-amyl ether, Isoamyl ether, methylbutylether, methyliso butyl ether, Methyl n-amyl ether, methyliso amyl ether, ethyl propyl ether, Ethylisopropyl ether, ethylbutyl ether, ethyl isobutyl ether, Aliphatic series unsaturation system ether, such as aliphatic series saturation system ether; allyl ether, such as ethyl n-amyl ether and ethyl isoamyl ether, and ethyl allyl ether; An anisole, phenetol, phenyl ether, Aromatic ether, such as benzyl ether; A tetrahydrofuran, tetrahydropyran, Cyclic ether, such as dioxane; Ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monobutyl ether,

Diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol, such as diethylene-glycol monobutyl ether; Formic acid, Organic acid, such as acetic acid, an acetic anhydride, and butanoic acid; Butyl formate, formic acid amyl, propyl acetate, Isopropyl acetate, butyl acetate, the second butyl of acetic acid, amyl acetate, isoamyl acetate, Octyl acetate, cyclohexyl acetate, butyl acetate cyclohexyl, Ethyl propionate, butyl propionate, amyl propionate, butyl butyrate, Diethyl carbonate, a diethyl oxalate, methyl lactate, ethyl lactate, butyl lactate, Organic acid ester species, such as phosphoric acid triethyl; Ethyl ketone, propyl ketone, Butyl ketone, methyl isopropyl ketone, methyl isobutyl ketone, methyl isobutyl ketone, diisobutyl ketone, an acetylacetone, diacetone alcohol, cyclohexanone, cyclopentanone, Ketone, such as methylcyclohexanone and cycloheptanone; the oxygenated organic compound of others, such as 1,4-dioxane, isophorone, and furfural, is mentioned. (4) As a chlorinated system organic compound, the chlorination object of hydrocarbon, such as tetrachloroethane, trichloroethylene, perchloroethylene, dichloropropane, amyl chloride, dichloropentane, and chlorobenzene, is mentioned. (5) A thiophene, sulfolane, dimethyl sulfoxide, etc. are mentioned as a sulfur-containing yellow system organic compound.

[0025] They are the hydrocarbon solution, nitrogen-containing organic solvent, oxygen containing organic solvent, etc. of the carbon numbers 6-12 preferably, It is an example with especially preferred saturated hydrocarbon system solvents, such as aromatic hydrocarbon system solvents, such as benzene, toluene, and xylene, n-hexane and cyclohexane, a methylcyclohexane, and ethylcyclohexane.

[0026] The rates of the rubber (sum total of the rubber of M class and diene system rubber) in the sealing-compound constituent of this invention are 5 % of the weight - 30 % of the weight more preferably to an organic liquefied substance 2 % of the weight - 40% of the weight 1 % of the weight - 50% of the weight. If the concentration of rubber is too high, the viscosity of a constituent will become high, and it is in the tendency for spreading nature to fall. Conversely, if there is too little rubber concentration, there will be too many organic liquefied substances and the tendency inferior to sealing nature formation will come out. The sealing-compound constituent of this invention may be dissolving in the organic liquefied substance which above-mentioned rubber mentioned above, or may be distributed.

[0027] To the sealing-compound constituent of this invention, it is also possible to add additive agents, such as colorant, if needed. The paints of various kinds of organic system and inorganic systems with desirable it being what does not react to an electrolysis solution and is not dissolved in an electrolysis solution as colorant which can be added are mentioned. Carbon black of 0.1 micrometer or less of particle systems, such as carbon black especially furnace black, and channel black, is especially preferred. When using that by which needs to dissolve or distribute uniformly enough and the granulation is carried out in the constituent when adding such colorant, and a thing with condensation structure, it is good to make a ball mill, a sand mill, an ultrasonic wave, etc. distribute. Although the addition of additive agents, such as such colorant, can add arbitrary quantity if needed, they are 0.01 % of the weight - 20 % of the weight usually 0.02 % of the weight - 3 % of the weight more preferably to rubber 0.01 % of the weight - 5% of the weight. When the addition of an additive agent exceeds 20 % of the weight, the pliability of a sealing compound may become small and may cause a crack. Furthermore, performance of an insulating gasket is not degraded in the sealing-compound constituent

of this invention, and the usual additive agents used for rubber, such as an electrolysis solution, an antiaging agent, an ultraviolet ray absorbent which do not react and dissolve, can be added to it.

[0028]3. The nonaqueous system capacitor of nonaqueous system capacitor this invention, By usually, the obturation board after the electrode (a charge collector is included) of two sheets installed via the separator was inserted in the coin-like metal vessel, or wound, being inserted in the metal vessel of cylindrical shape and the shape of a square shape and filling up with the electrolysis solution and an insulating gasket. Obturation housing is carried out and this primitive cell is used combining independent or plurality. The sealing compound of this invention can prevent disclosure of the electrolysis solution with which the metal vessel is filled up, and invasion of the moisture from the outside to the inside of a metal vessel by providing the sealing-compound layer of this invention between this insulating gasket and metal vessel and/or between an insulating gasket and the obturation board which is obturation objects. The nonpolar thing for which the electrode of the two above-mentioned sheets used the polarizable electrode, and the thing of owner polarity which used the polarizable electrode for one electrode and used the nonpolarizable electrode for another side are contained in the nonaqueous system capacitor of this invention. The desirable capacitor of this invention is a electric double layer capacitor whose electrolysis solution is organic electrolysis liquid, and the manufacturing method should just follow a conventional method. As a \$ electrolysis solution, propylene carbonate, diethyl carbonate, Independence, such as dimethylformamide, methyl formate, dimethyl sulfoxide, acetonitrile, ethylene carbonate, gamma-butyrolactone, a tetrahydrofuran, and dimethoxyethane, or a mixed solvent is used as a base, (C₂H₅) The 4th class of alkyl group substitution phosphonium salt, such as ₄PBF₄, (C₂H₅) What mixed suitably alkyl group substitution quarternary ammonium salt, such as ₄NBF₄, or the 4th class of alkyl group substitution onium salt, ₄(C₂H₅) PCF₃SO₃, etc. is used. An electrode, an activated carbon electrode, etc. which applied an electrode active material and the electric conduction powder added if needed to charge collectors, such as aluminum, with the suitable binder, and were manufactured are contained in the capacitor electrode of this invention. A long periodic table IB group metal like Au, Cu, and Ag as an electrode active material, Long periodic table VIIB group metals, such as Pt, Ir, Ru, Pd, nickel, and Fe, The mixture etc. which metal and alloys, such as stainless steel, aluminum, Ta, Nb, Ti, Zr, W, and Mo, a mixture, etc. are mentioned, and contain metallic oxides, such as SnO₂ and RuO₂, lithium nitride metallic compounds, or these are mentioned. The activated carbon produced by carrying out carbonization activation of rayon, polyacrylonitrile, phenol, etc. the condensed multi-ring compounds, such as a coal tar pitch, etc., Conductive polymers, such as carbon things, such as furnace black, acetylene black, graphite, and natural graphite, or poly aniline, and a polythiophene, are also illustrated. These can mix and use one sort or two sorts or more. \$[0029]

[Effect of the Invention]The sealing compound which can be used also for the large-sized capacitor in which large-scale-izing is possible according to this invention is obtained, and if this sealing compound is used, the very high organic electrolysis liquid capacitor of safety will be obtained.

[0030]

[Example]An example is given to below and this invention is explained to it still more concretely.

(Example 1) The sealing-compound constituent which mixed rubber given in Table 1 by concentration given in Table 1 to the solvent given in Table 1 is used, respectively, Spreading and desiccation were performed so that the sealing-compound thickness after desiccation might be 15 micrometers on the circular insulating gasket surface made from polypropylene using a fixed quantity dispenser, and the sealing-compound layer was formed. Apart from this, water is kneaded as a solvent with a binder, and what was considered as the paste is applied to aluminium foil, and it dries, and let the pulverized activated carbon be an electrode of two poles. This is wound via the porous separator made from polyethylene. This was inserted in the metal vessel 16 millimeters in inside diameter, and 50 millimeters in height which consists of aluminum, and the bead was formed near the opening for obturation part immobilization. Spreading and desiccation were performed to the portion in contact with the insulating gasket of this bead part so that the sealing-compound thickness after desiccation might be 15 microns about said sealing compound using a fixed quantity dispenser, and the sealing-compound layer was formed in it.

[0031]

[Table 1]

(表 1)

シール剤 組成物	ゴム	使用したゴム	溶剤	ゴム濃度 (重量%)
1-1	EPM	三井EPT0045 (三井石油化学社製)	メチルシクロ ヘキサン	15
1-2	EPDM	エスブレンEPDM505 (住友化学工業社製)	デカン	15
1-3	SEBM	タフテックM1911 (旭化成工業社製)	トルエン	15
1-4	SEPM	セプトン2002 (クラレ社製)	キシレン	15
1-5	ACM	Nipol AR-32 (日本ゼオン社製)	酢酸ブチル	10
1-6	AEM	ベイマック G (デュポン社製)	ジオクチル フタレート	10
1-7	FFKM	テクノフロン PFR94 (AUSIMONT S. P. A社製)	メチルイソ ブチルケトン	10
1-8	FKM	テクノフロン BR-915N (AUSIMONT S. P. A社製)	メチルイソ ブチルケトン	10
1-9	BR	Nipol BR-1220 (日本ゼオン社製)	キシレン	18
1-10	SBR	Nipol NS-116 (日本ゼオン社製)	エチルシクロ ヘキサン	15
1-11	SBS	ゼオフィット 1200 (日本ゼオン社製)	トルエン	10

[0032] Then, it supplies to a vacuum dryer, the moisture which is sticking to an electrode is dried thoroughly, and it is propylene carbonate. The obturation part was made 1 l. with the capacitor in total after pouring by using as an electrolysis solution that in which 1 mol of fault fluorine acid salts of the 4th class of alkyl group substitution ammonium were dissolved. A lineblock diagram is shown in drawing 1. These capacitors were settled for two days after electrolysis solution pouring in and obturation, and it charged so that capacitor voltage might be set to 2.5V. Ten capacitors charged by these 2.5V were heated

with a 95 ** thermostat for 48 hours, and it asked for the weight change before and behind heating. Ten capacitors similarly charged by 2.5V were dropped 10 times in the arbitrary directions from a height of 1.9 m, and it asked for the weight change before and behind fall. The bad smell and the weight change with significant thermostat shelf test and drop test were observed by neither of the capacitors, but the result checked that the sealing compound of this invention had fully sealed capacitor contents. When the moisture content after preservation and in an electrolysis solution was measured for these capacitors with the Karl Fischer technique for ten days at the room temperature, any capacitor is 30 ppm or less, and it checked that the capacitor was sealed.

[0033](Example 2) The sealing compound was formed in the insulating gasket surface of a cylindrical shape by the same method as Example 1, using respectively a sealing-compound constituent given in Table 2. This layer thickness was 14 micrometers.

[0034]

[Table 2]

(表 2)

シーラ剤 組成物	ゴム	使用したゴム	重量部	溶剤	合計ゴム濃 度(重量%)
2-1	FKM	テクノフロン BR-915N (AUSIMONT S. P. A社製)	5	メチルイソ ブチルケトン	10
	ACM	Nipol AR-31 (日本ゼオン社製)	5		
2-2	EPDM	ケルダン 312 (出光DSM社製)	1	キシレン	10
	BR	Nipol BR-1220 (日本ゼオン社製)	9		
2-3	SEBM	ラバロン SE 5400 (三菱化学社製)	5	エチルシクロ ヘキサン	10
	SBR	Nipol NS-116 (日本ゼオン社製)	5		
2-4	EPM	エスプレン 201 (住友化学工業社製)	8	トルエン	8
	SBS	ゼオフィット 1200 (日本ゼオン社製)	2		
2-5	BR	Nipol BR-1241 (日本ゼオン社製)	5	キシレン	15
	SBR	Nipol 9559 (日本ゼオン社製)	5		

[0035]As a result of doing the same examination as Example 1 using the insulating gasket to which this sealing-compound layer was applied, a significant bad smell or weight change were not detected, but each of ten capacitors checked that the sealing compound of this invention had fully sealed capacitor contents. When the moisture content after preservation and in an electrolysis solution was measured for these capacitors with the Karl Fischer technique for ten days at the room temperature, any capacitor is 30 ppm or less, and it checked that the capacitor was sealed.

[0036](Comparative example 1) As a sealing-compound constituent, using the constituent which mixed blown asphalt 100 weight section of the ***** depth 18-35, and toluene 375 weight section, the sealing-compound layer was formed in the same thickness as Example 1, and the same examination as Example 1 was done. As a result, it was checked that the bad smell of electrolysis solution origin has occurred from four in the capacitor which did two pieces and a drop test among the capacitors which performed

high temperature preservation, and 12-26 mg of weight loss was accepted, respectively. It turned out that existence of the moisture of 75-100 ppm is checked, and the sealing nature of a capacitor is falling these capacitors when the moisture content after preservation and in an electrolysis solution is measured with a Karl Fischer technique for ten days at a room temperature.

[0037]The result of the above example and the comparative example showed that the sealing compound of this invention showed the outstanding sealing nature as compared with the conventional sealing compound.

[0038]

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A sealing compound for organic electrolysis liquid capacitors which uses as the main ingredients one sort or two sorts or more of rubbers chosen from rubber with a polymethylene type saturation main chain, and diene system rubber.

[Claim 2]A sealing-compound constituent in which rubber according to claim 1 and the boiling point contain a 50-400 ** organic liquefied substance by ordinary pressure.

[Claim 3]An organic electrolysis liquid capacitor by which a layer which consists of the sealing compound according to claim 1 is provided between an insulating gasket and a metal vessel with which an opening of a metal vessel which stored an accumulation-of-electricity element was equipped, and/or between an insulating gasket and an obturation object.

[Claim 4]The capacitor according to claim 3 whose organic electrolysis liquid capacitor is a electric double layer capacitor.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-26326

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月29日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 G 9/10

H 0 1 G 9/00
9/10

3 0 1 E
D

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-189048

(22) 出願日 平成 9 年(1997) 6 月30日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 前田 耕一郎

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 今井 恵子

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 山本 陽久

東京都千代田区丸の内2-6-1 日本ゼ

オン株式会社内

(54) 【発明の名称】 有機電解液コンデンサー用シール剤、それを含む組成物、およびそれを用いたコンデンサー

(57) 【要約】

【課題】 コイン型や円筒型、自動車用等の大型の非水系コンデンサーであってもシール部分における水分の浸入や電解液の漏液のない安全性に優れた非水系コンデンサーを得る。

【解決手段】 ポリメチレンタイプの飽和主鎖を持つゴムおよびジエン系ゴムより選ばれる1種または2種以上のゴムを有機電解液コンデンサー用シール剤に用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリメチレンタイプの飽和主鎖を持つゴムおよびジエン系ゴムより選ばれる1種または2種以上のゴムを主成分とする有機電解液コンデンサー用シール剤。

【請求項2】 請求項1記載のゴムと沸点が常圧で50～400℃の有機液状物質とを含有するシール剤組成物。

【請求項3】 蓄電要素を収納した金属容器の開口部に装着された絶縁ガスケットと金属容器との間、および/または絶縁ガスケットと封口体との間に請求項1記載のシール剤からなる層が設けられている有機電解液コンデンサー。

【請求項4】 有機電解液コンデンサーが電気二重層コンデンサーである請求項3記載のコンデンサー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は有機電解液コンデンサーに用いられる高温時の密閉性に特に優れたシール剤に関し、特に有機電解液を含有する電気二重層コンデンサーに適したシール剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子装置のメモリのバックアップ用の電源などに電気二重層原理を用いたコンデンサー（一般的に電気二重層コンデンサーあるいは電気二重層キャパシタと呼ばれる）が開発され、マイクロコンピュータやICメモリなどに組み込まれて広く使用されている。特に有機電解液を用いた電気二重層コンデンサーは、従来のコンデンサーに比較して単位体積当たり数千倍にもおよぶ静電容量を持っているため、コンデンサーと電池の両方の機能を有することができる。このため、従来の小型のコイン型コンデンサーに加えて、円筒型コンデンサー等の大型コンデンサーの開発も進んでおり、今後更に広範な用途が期待されていると同時にその性能と安全性に対する要求が高まっている。ところでこの有機電解液を用いた電気二重層コンデンサー（以下、非水系コンデンサーということがある）は、その蓄電要素が金属容器に収納され密閉されたものである。蓄電要素とは、支持電解質と有機系電解液溶媒とからなる電解液、電極、セパレーターなどである。電解液を構成する支持電解質は、例えば、 $(C_2H_5)_4PBF_4$ 等のアルキル基置換第4級ホスホニウム塩、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 等のアルキル基置換第4級アンモニウム塩、あるいはアルキル基置換第4級オニウム塩、 $(C_2H_5)_4PCF_3SO_3$ などの水と反応して加水分解しやすい化合物が用いられていることが多い。このため、コンデンサー内部にごく少量の水分が浸入しても、非水系コンデンサーの性能が極度に低下する。更に、有機電解液溶媒は、例えば、γ-ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、メチルホルメイト等の可燃性有機溶媒が用いられているため、コンデンサー内部の圧力が上昇し電解液がコンデンサー外部に漏液した場合、発火の危険性がある。このため、非水系コンデンサーではコンデンサー内部への水の浸入を完全に防止し、かつ電解液の液漏れを完全に防止する高い密閉性が要求されている。

【0003】また一方で、非水系コンデンサーはその蓄電要素を金属容器に密閉して収納するが、一対の電極の短絡を防止するために、一方の電極端子と他方の電極端子の間を絶縁する必要がある。通常、電極間の絶縁および密閉のため、蓄電要素を収納した金属容器の開口部に絶縁材料からなるガスケットが使用されている。絶縁材料としては、樹脂性絶縁ガスケットを使用することが知られており、その樹脂材料としてはポリプロピレン、ポリエチレン、フッ素樹脂などが知られている。

【0004】このような絶縁ガスケットによる密閉を更に強化するため、絶縁ガスケットとシール剤とを併用することも提案されている（特開平2-216809号公報など）。このシール剤を絶縁ガスケットまたは金属容器に塗布し、絶縁ガスケットを装着することで、絶縁ガスケットと金属容器との密閉性を高めている。また、場合によっては更にガスケット上部に金属封口板の如き封口体ををかぶせ、この封口体とガスケットとの間にシール剤層を設けることによって密閉を強化することもある。このようなシール剤としては、コーラール、アスファルト等のピッチ系材料、ピッチ系材料にポリマーを改質剤として添加した材料、ポリオレフィン系接着剤などの樹脂系シール剤が使用されている。

【0005】近年、パソコンや携帯電話等の使用範囲は従来になく広範となりつつあり、それに伴って非常に過酷な環境においてもこれらのバックアップ電源として用いられるコイン型や円筒型の非水系コンデンサーは、従来以上に高い安全性が要求されており、シール剤に対しては、万一コンデンサーが異常に高温となったり、高圧になった場合においても、電解液の漏液がなく、また外部からの水の浸入を防止できる性能が、強く望まれている。こうした性能は従来より用いられているピッチ系シール剤や樹脂系シール剤では十分でなく、更に、今後広く電化製品や自動車に搭載されることが予想される大容量の非水系コンデンサーにも用いられるシール剤としては、高温での安定性や、有機溶媒や電極材料への安定性、また電解液の漏液などに係わる密閉性について、より高いレベルが要求されることになる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】かかる従来技術のものと、本発明者らは、従来のコイン型や円筒型に対してはもちろんのこと、今後開発が期待される自動車用等の大型の非水系コンデンサーであっても安全性の高いシール

剤を得るべく鋭意検討した結果、ポリメチレンタイプの飽和主鎖を持つゴムおよびジエン系ゴムより選ばれる1種または2種以上のゴムを主成分とするシール剤で封口部を密封することによって水分の浸入や電解液の漏液のない安全性に優れた非水系コンデンサーが得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明を解決するための手段】かくして本発明によれば、第一の発明として、ポリメチレンタイプの飽和主鎖を持つゴムおよびジエン系ゴムより選ばれる1種または2種以上のゴムを主成分とする有機電解液コンデンサー用シール剤が提供され、第二の発明として、ポリメチレンタイプの飽和主鎖を持つゴムおよびジエン系ゴムより選ばれる1種または2種以上のゴムと沸点が常圧で50～400℃の有機液状物質とを含有するシール剤組成物が提供され、第三の発明として蓄電要素を収納した金属容器の開口部に装着された絶縁ガスケットと金属容器との間、および／または絶縁ガスケットと封口体との間に当該シール剤層が設けられている有機電解液コンデンサーが提供される。以下に、本発明を詳述する。

【0008】1. シール剤

本発明のシール剤は非水系コンデンサー用のシール剤であり、ある種のゴムを含有する。

【0009】(ポリメチレンタイプの飽和主鎖を持つゴム) 本発明のシール剤に使用されるゴムは、主鎖がポリメチレンタイプの飽和主鎖であるゴムであり、その好ましい例としてはASTM D 1418-94で指定されたMクラスに分類されるゴムが挙げられる。以下、本発明において使用されるポリメチレンタイプの飽和主鎖を持つゴムを、Mクラスのゴムと言うことがあり、またゴムの略号はすべてASTM D 1418-94の表記に従った。このようなMクラスのゴムの具体例としては、ACM、AEM、ANMなどのようなアクリレート系ゴム；CM、CSMなどのような塩素化ポリエチレン系ゴム；EPDM、EPMなどのようなエチレンとプロピレンを含むモノマーの共重合ゴム；SEBM、SEPMなどのようなスチレンを含有するブロック三元系ゴム；FEPM、FFKM、FKMなどのようなフッ素ゴム；その他EVMなどが具体例としてあげられる。もちろん、これらのMクラスのゴムは本発明のシール剤として単独で用いても、混合比を目的に応じて適宜設定して2種類以上を混合して用いてもよい。以下に、具体的にこれらのゴムを説明する。

【0010】本発明で用いるアクリレート系ゴムとしては、エチルアクリレートまたはその他のアクリレートと加硫させるためのモノマー少量との共重合体であるACM、エチルアクリレートまたはその他のアクリレートとエチレンとの共重合体であるAEM、エチルアクリレートまたはその他のアクリレートとアクリロニトリルとの共重合体であるANMなどが例示される。上記のアクリ

レートとしては、アルキル基が炭素数1～8個のアルキルアクリレート、炭素数1～4個のアルコキシ基を有する炭素数1～8のアルキルアクリレート、および炭素数2～5個のアルキレン基を有する炭素数1～8のアルキルアクリレートよりなる群から選択された少なくとも1種類のアクリレート単量体が好ましく、ゴムの合成に際して、このアクリレート単量体の使用割合は通常20重量%以上、好ましくは40重量%以上、より好ましくは60重量%以上である。

【0011】このようなアクリレート系ゴムの100℃で測定されたムーニー粘度は、10～150であることが好ましく、より好ましくは20～80である。また、ガラス転移温度(示差走査熱量計により測定；T_g)は、好ましくは10～60℃、より好ましくは0～40℃である。

【0012】本発明で用いる塩素化ポリエチレン系ゴムとしては、塩素化ポリエチレン(CM)およびクロルスルホン化ポリエチレン(CSM)等である。

【0013】本発明で用いるエチレンとプロピレンを含むモノマーの共重合ゴムとしては、エチレンとプロピレンとの共重合体であるEPMやエチレン・プロピレン・ジエン類からなる三元共重合体であるEPDM等である。本発明に用いられるEPMおよびEPDMのエチレン／プロピレン比率(重量比)は、特に制限されないが、通常、30/70～80/20、好ましくは50/50～70/30である。

【0014】また、本発明で用いられるEPDMの原料となるジエン類としては、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1,4-シクロヘキサジエン、2,5-ノルボルナジエンなどの任意の環状ジエンの中から任意に選択することができるが、ジシクロペンタジエンやエチリデンノルボルネンは特に好ましい例である。また、このようなジエン類は、EPDM合成時の使用割合として15重量%以下、好ましくは10重量%以下である。

【0015】これらのEPMおよびEPDMのトルエンを用いたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによって測定されるスチレン換算重量平均分子量は、2,000～1,000,000、好ましくは4,000～500,000、特に好ましくは5,000～300,000であり、100℃で測定されるムーニー粘度は5～200、好ましくは10～150である。

【0016】本発明で用いるスチレンを有するブロック三元系ゴムとしては、スチレン・エチレン・ブチレン三元ブロック共重合体であるSEBM(SEBおよびSEBS)、スチレン・エチレン・プロピレン三元ブロック共重合体であるSEPM(SEPおよびSEPS)等である。

【0017】本発明で用いるスチレンを有するブロック

10

20

30

40

50

三元系ゴムのトルエンを用いたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによって測定されるスチレン換算重量平均分子量は、2,000~1,000,000、好ましくは4,000~500,000、特に好ましくは5,000~300,000である。当該三元系ゴムのスチレン含量は、5~80重量%、好ましくは8~50重量%、より好ましくは10~30重量%である。また、SEBMおよびSEPMのヨウ素価は、通常120以下、好ましくは50以下、より好ましくは30以下である。

【0018】本発明で用いるフッ素ゴムとしては、テトラフルオロエチレンとプロピレンとの共重合体であるFEPM、すべての側鎖がフルオロおよびパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルコキシ基であるポリメチレンタイプのフッ素ゴムであるFFKM、フルオロおよびパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルコキシ基を側鎖に持つポリメチレンタイプのフッ素ゴムであるFKMなどが例示される。本発明で用いるフッ素ゴムの100℃で測定されるムーニー粘度は、5~200、フッ素含量は60重量%~75重量%であることが好ましい。

【0019】このほか、本発明で用いることのできるゴムとしては、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体であるEVMが挙げられる。これらのゴムの中でも構成元素として塩素を含まないACM、AEM、EPM、EPDM、SEBM、SEPM、FEPM、FFKM、FKMが好ましい。

【0020】(ジエン系ゴム) 本発明のシール剤に用いられるジエン系モノマーを原料に含有するジエン系ゴムの好ましい例としては、ASTM D 1417-94で指定されたRクラスに分類されるゴムが挙げられる。Rクラスのゴムの具体例をASTM D 1417-94の標記に従って例示すれば、ABR、BR、HNB R、NBR、PBR、BIR、PSBR、SBR、SBS、XSBR、XNBRなどのようなブタジエンを含有するゴム；BIIR、CIIR、IR、NIR、SIR、SISなどのようなイソプレンを含有するゴム；CR、NCR、SCRなどのようなクロロプレンを含有するゴム；が例示される。このほか、ピペリレンを含有するゴムや1,3-ペンタジエンを含有するゴムなどもゴム原料にジエン系モノマーが使用されており、これらも本発明で使用可能なジエン系ゴムの一種である。もちろんこれらのジエン系ゴムは本発明のシール剤として単独で用いても、混合比を目的に応じて適宜選択して2種類以上を併用しても良いし、上述したポリメチレンタイプの飽和主鎖を持つゴム、特にMクラスのゴムと併用することもできる。

【0021】本発明のジエン系ゴムは重量平均分子量が2,000~1,500,000、好ましくは5,000~800,000、より好ましくは10,000~7

00,000のジエン系ゴムを主成分とするものである。本発明のジエン系ゴムは、好ましくはジエン系モノマーの単独重合体または二種以上のジエン系モノマーの共重合体、あるいはジエン系モノマーと非極性重合性モノマーとの共重合体であり、特にBR、BIR、SBR、SBS、IR、SIR、SIS等が好ましい。

【0022】このようなジエン系ゴムと上述したMクラスのゴムとを併用する場合、好ましい割合は、Mクラスのゴム1重量部に対してジエン系ゴム100~0.01重量部、より好ましくは50~0.02重量部、更に好ましくは20~0.05重量部である。

【0023】2. シール剤組成物

本発明のシール剤組成物は、上述したゴムと沸点が常圧(760mmHg)で50~400℃の有機液状物質とを含有するものであり、この組成物を金属容器や絶縁ガasketに塗布乾燥し、絶縁ガasketと金属容器との密閉性を高めるシールとなる。ここで用いられる有機液状物質は、常温(25℃)常圧で液体のものである炭素数2~15の有機液状物質が好ましい。

【0024】本発明で使用される好ましい有機液状物質の具体例としては、例えば炭化水素化合物、含窒素系有機化合物、含酸素系有機化合物、含塩素系有機化合物、含硫黄系有機化合物などであり、具体的には、(1)炭化水素化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系化合物；n-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ノナン、デカン、デカリン、ドデカン、ガソリン、工業用ガソリンなどの飽和炭化水素系有機化合物；が挙げられ、(2)含窒素系有機化合物としては、ニトロエタン、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパン、アセトニトリル、トリエチルアミン、シクロヘキシルアミン、ピリジン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ホルホルリン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素有機化合物が挙げられる。(3)含酸素系有機化合物としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、第二ブチルアルコール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、メチルイソブチルカルビノール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリンなどのヒドロキシル基を有する化合物；プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、イソブチルエーテル、n-アミルエーテル、イソアミルエーテル、メチルブチルエーテル、メチルイソブチルエーテル、メチルn-アミルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチルn-アミルエーテル、

エチルイソアミルエーテルなどの脂肪族飽和系エーテル類；アリルエーテル、エチルアリルエーテルなどの脂肪族不飽和系エーテル類；アニソール、フェネトール、フェニルエーテル、ベンジルエーテルなどの芳香族エーテル類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのエチレングリコール類；ギ酸、酢酸、無水酢酸、酪酸などの有機酸類；ギ酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸第二ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸ブチルシクロヘキシル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸アミル、酪酸ブチル、炭酸ジエチル、シュウ酸ジエチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、リン酸トリエチルなどの有機酸エステル類；エチルケトン、プロピルケトン、ブチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノンなどのケトン類；1, 4-ジオキサン、イソホロン、フルフラールなどのその他の含酸素有機化合物が挙げられる。

(4) 含塩素系有機化合物としては、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、ジクロロプロパン、塩化アミル、ジクロロペンタン、クロルベンゼンなどの炭化水素の塩素置換体が挙げられる。

(5) 含硫黄系有機化合物としては、チオフェン、スルホラン、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。

【0025】更に好ましくは炭素数6~12の炭化水素溶液・含窒素系有機溶媒・含酸素系有機溶媒などであり、特にベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒やn-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの飽和炭化水素系溶媒が好ましい例である。

【0026】本発明のシール剤組成物中のゴム（Mクラスのゴムとジエン系ゴムとの合計）の割合は、有機液状物質に対して、1重量%~50重量%、好ましくは2重量%~40重量%、より好ましくは5重量%~30重量%である。ゴムの濃度が高過ぎると組成物の粘度が高くなり、塗布性が低下する傾向にある。逆にゴム濃度が少なすぎると有機液状物質が多すぎシール性形成に劣る傾向が出る。なお、本発明のシール剤組成物は上述のゴムが上述した有機液状物質に溶解していても、分散していてもよい。

【0027】更に本発明のシール剤組成物には、必要に応じて着色剤などの添加剤を添加することも可能であ

る。添加可能な着色剤としては、電解液と反応せず、また電解液に溶解しないものであるのが望ましく、各種の有機系・無機系の顔料が挙げられる。中でもカーボンブラック、特にファーネスブラック、チャンネルブラック等の粒子系0.1μm以下のカーボンブラックが好ましい。このような着色剤を添加する場合、組成物中で十分均一に溶解または分散させる必要があり、造粒されているものや凝集構造を持ったものを用いる場合は、ボールミル、サンドミルや超音波などで分散させるのが良い。

このような着色剤などの添加剤の添加量は、必要に応じ、任意の量を添加することができるが、ゴムに対して通常0.01重量%~20重量%、好ましくは0.01重量%~5重量%、より好ましくは0.02重量%~3重量%である。添加剤の添加量が20重量%を超えるとシール剤の柔軟性が小さくなり、ひび割れの原因となることがある。さらに本発明のシール剤組成物には、絶縁ガスケットの性能を劣化させず、電解液と反応および溶解しない老化防止剤、紫外線吸収剤等、ゴムに使用される通常の添加剤を添加することができる。

【0028】3. 非水系コンデンサー

本発明の非水系コンデンサーは、通常セパレータを介して設置された2枚の電極（集電体を含む）が、コイン状の金属容器に挿入され、あるいは捲回して円筒状、角型状の金属容器に挿入され、電解液が充填された後、封口板、絶縁ガスケットにより、封口ハウジングされたものであり、この基本セルを単独または複数個を組み合わせて使用される。本発明のシール剤は、この絶縁ガスケットと金属容器との間、及び/又は絶縁ガスケットと封口体である封口板とのあいだに、本発明のシール剤層を設けることによって、金属容器に充填されている電解液の漏洩と外部から金属容器内部への水分の侵入を防ぐことができる。本発明の非水系コンデンサーには、上記2枚の電極共、分極性電極を用いた無極性のものと、一方の電極に分極性電極を用い、他方には、非分極性電極を用いた有極性のものとが含まれる。本発明の好ましいコンデンサーは、電解液が有機電解液である電気二重層コンデンサーであり、その製造方法は常法に従えばよい。\$ 電解液としては、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、メチルフォルメイト、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等の単独、もしくは混合溶媒をベースとして、 $(C_2H_5)_4PBF_4$ 等のアルキル基置換第4級ホスホニウム塩、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 等のアルキル基置換第4級アンモニウム塩、あるいはアルキル基置換第4級オニウム塩、 $(C_2H_5)_4PCF_3SO_3$ などを適宜混合したものが使用される。本発明のコンデンサー電極には、アルミニウムなどの集電体に電極活物質と必要に応じて添加される導電粉末とを適当なバインダーとともに塗布して製造された電極や活性炭電極などが含まれ

ている。電極活物質としては、Au、Cu、Agのような長周期律表IB族金属、Pt、Ir、Ru、Pd、Ni、Feなどの長周期律表VIIIB族金属、ステンレス、Al、Ta、Nb、Ti、Zr、W、Moなどの金属や合金、混合物などが挙げられ、またSnO₂、RuO₂などの金属酸化物やリチウムニトリド金属化合物あるいはこれらを含む混合物なども挙げられる。さらに、レーヨン、ポリアクリロニトリル、フェノール等や、コールタールピッチ等の縮合多環化合物等を炭化賦活して得られる活性炭、ファーネスブラック、アセチレンブラック、グラファイト、天然黒鉛などの炭素物あるいは、ポリアニリン、ポリチオフェンなどの導電性高分子も例示される。これらは1種、または2種以上を混合して用いることができる。\$

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、大容量化が可能な大型コンデンサーにも使用できるシール剤が得られ、このシール剤を用いれば安全性の極めて高い有機電解液コンデンサーが得られる。

【0030】

*【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

(実施例1) 表1記載のゴムを表1記載の溶剤に表1記載の濃度で混合したシール剤組成物をそれぞれ用いて、ポリプロピレン製の円形絶縁ガスケット表面に定量ディスペンサーを使用して乾燥後のシール剤層厚が15μmとなるように塗布、乾燥を行い、シール剤層を形成した。これとは別に、微粉碎した活性炭をバインダーと共に水を溶剤として混練し、ペーストとしたものをアルミニウム箔へ塗布、乾燥し、両極の電極とする。これをポリエチレン製の多孔質セパレーターを介して捲回する。これをアルミニウムよりなる内径16ミリメートル、高さ50ミリメートルの金属容器に挿入し、開口部近傍に封口部固定のため、ビードを形成した。このビード部の絶縁ガスケットと接触する部分へ、前記シール剤を定量ディスペンサーを使用して乾燥後のシール剤層厚が15ミクロンとなるように塗布、乾燥を行い、シール剤層を形成した。

【0031】

*20 【表1】

(表 1)

シール剤組成物	ゴム	使用したゴム	溶剤	ゴム濃度(重量%)
1-1	EPM	三井EPT0045 (三井石油化学社製)	メチルシクロヘキサン	15
1-2	EPDM	エスプレンEPDM505 (住友化学工業社製)	デカン	15
1-3	SEBM	タフテックM1911 (旭化成工業社製)	トルエン	15
1-4	SEPM	セプトン2002 (クラレ社製)	キシレン	15
1-5	ACM	Nipol AR-32 (日本ゼオン社製)	酢酸ブチル	10
1-6	AEM	ベイマック G (デュポン社製)	ジオクチルフタレート	10
1-7	FFKM	テクノフロン PFR94 (AUSIMONT S. P. A社製)	メチルイソブチルケトン	10
1-8	FKM	テクノフロン BR-915N (AUSIMONT S. P. A社製)	メチルイソブチルケトン	10
1-9	BR	Nipol BR-1220 (日本ゼオン社製)	キシレン	18
1-10	SBR	Nipol NS-118 (日本ゼオン社製)	エチルシクロヘキサン	15
1-11	SBS	ゼオフィット 1200 (日本ゼオン社製)	トルエン	10

【0032】その後、真空乾燥機に投入し、電極に吸着している水分を完全に乾燥させ、プロピレンカーボネート 1リットルに、アルキル基置換第4級アンモニウムの過フッ素酸塩1モルを溶解させたものを電解液として注入後、封口部をかしてコンデンサーとした。構成図を図1に示す。これらのコンデンサーを電解液注液、封口後、2日間静置し、コンデンサー電圧が2.5Vとなるように充電を行った。この2.5Vに充電されているコンデンサー10個を95℃の恒温槽で48時間加熱

し、加熱前後の重量変化を求めた。また、同じく2.5Vに充電されているコンデンサー10個を1.9mの高さから任意の方向に10回落下させて、落下前後の重量変化を求めた。その結果、いずれのコンデンサーにも恒温槽放置試験、落下試験共に有意な臭気や重量変化は観察されず、本発明のシール剤が十分にコンデンサー内容物を密閉していることを確認した。また、これらのコンデンサーを室温で10日間保存後、電解液中の水分量をカールフィッシャー法により測定したところ、いずれの

コンデンサーも30ppm以下であり、コンデンサーが密閉されていることを確認した。

【0033】(実施例2)表2記載のシール剤組成物をそれぞれ用いて、実施例1と同様の方法により円筒形の*

*絶縁ガasket表面にシール剤を形成した。この層の厚さは14μmであった。

【0034】

【表2】

(表2)

シール剤組成物	ゴム	使用したゴム	重量部	溶剤	合計ゴム濃度(重量%)
2-1	FKM	テクノフロン BR-915N (AUSIMONT S. P. A社製)	5	メチルイソブチルケトン	10
	ACM	Nipol AR-31 (日本ゼオン社製)	5		
2-2	EPDM	ケルタン 312 (出光DSM社製)	1	キシレン	10
	BR	Nipol BR-1220 (日本ゼオン社製)	9		
2-3	SEBM	ラバロン SE 6400 (三菱化学社製)	5	エチルシクロヘキサン	10
	SBR	Nipol NS-116 (日本ゼオン社製)	5		
2-4	EPM	エスプレン 201 (住友化学工業社製)	8	トルエン	8
	SBS	ゼオフィット 1200 (日本ゼオン社製)	2		
2-5	BR	Nipol BR-1241 (日本ゼオン社製)	5	キシレン	15
	SBR	Nipol 9559 (日本ゼオン社製)	5		

【0035】このシール剤層の塗布された絶縁ガasketを用いて実施例1と同様の試験を行った結果、10個のコンデンサーはいずれも有意な臭気や重量変化が検知されず、本発明のシール剤が十分にコンデンサー内容物を密閉していることを確認した。また、これらのコンデンサーを室温で10日間保存後、電解液中の水分量をカールフィッシャー法により測定したところ、いずれのコンデンサーも30ppm以下であり、コンデンサーが密閉されていることを確認した。

【0036】(比較例1)シール剤組成物として、針入れ深度18~35のブローンアスファルト100重量部とトルエン375重量部とを混合した組成物を用い、実施例1と同様の厚さにシール剤層を形成し、実施例1と同様の試験を行った。その結果、高温保存を行ったコンデンサーのうち2個、落下試験を行ったコンデンサーのうち4個から電解液由来の臭気が発生していることが確認されると共に、それぞれ12~26mgの重量減少が認められた。また、これらのコンデンサーを室温で10日間保存後、電解液中の水分量をカールフィッシャー法

により測定したところ、75~100ppmの水分の存在が確認され、コンデンサーの密閉性が低下していることが判った。

【0037】以上の実施例および比較例の結果から、従来のシール剤と比較して本発明のシール剤は優れた密閉性を示すことが判った。

【0038】

【図面の簡単な説明】

【図1】有機電解液コンデンサーの内部構成を示す図である。

【符号の説明】

- 1：活性炭電極
- 2：セパレーター
- 3：活性炭電極
- 4：アルミニウム製金属容器
- 5：封口体
- 6：絶縁ガasket
- 7：シール剤

(8)

特開平11-26326

【図1】

(図 1)

